

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-033225

(43)Date of publication of application : 20.02.1985

(51)Int.Cl.

C03B 37/018
C03C 17/02
// G02B 6/00

(21)Application number : 58-140223

(71)Applicant : DAINICHI NIPPON CABLES LTD

(22)Date of filing : 30.07.1983

(72)Inventor : OMAE TOSHIKAZU
KIKUKAWA YOSHINORI

(54) PREPARATION OF BASE MATERIAL FOR OPTICAL FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a base material for optical fiber having low OH ion content by inserting a quartz glass rod into a specified quartz glass tube after removing the surface layer of said quartz glass rod with HF soln., and modifying the parts of the rod and the tube to be bonded by fusion, by heating to unite the rod and the tube to form one body.

CONSTITUTION: A quartz glass rod prepd. by the vapor epitaxial deposition process is drawn to 0.25W0.5 times diameter, and is treated with HF soln. having 20W30wt% concn. to remove the surface layer of the glass rod by 50W100 μ m. The rod is inserted into a quartz glass tube having a layer of quartz glass contg. dopant on its inside wall deposited to the inside wall by chemical vapor deposition process, and inert gas such as rare gas is fed to the space between the tube and the rod. The external peripheral surface of the tube is heated uniformly at 1,200W1,400° C to modify the parts of the rod and the tube to be bonded by fusion. Then, the tube is heated at 1,900W2,300° C to fuse the tube and the rod and thus form one body. The base material for the optical fiber is prepd. in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)
⑫ 公開特許公報(A)

⑪ 特許出願公開

昭60-33225

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月20日

⑭ Int. Cl.⁴
C 03 B 37/018
C 03 C 17/02
// G 02 B 6/00
識別記号
庁内整理番号
6602-4G
8017-4G
7370-2H
審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 光ファイバ母材の製造法

⑰ 特 願 昭58-140223

⑱ 出 願 昭58(1983)7月30日

⑲ 発 明 者 御 前 俊 和 伊丹市池尻4丁目3番地 大日本電線株式会社伊丹工場
内

⑲ 発 明 者 菊 川 良 宣 伊丹市池尻4丁目3番地 大日本電線株式会社伊丹工場
内

⑳ 出 願 人 大日本電線株式会社 尼崎市東向島西之町8番地

㉑ 代 理 人 弁理士 藤 本 勉

明 細 書

1 発明の名称

光ファイバ母材の製造法

2 特許請求の範囲

1 気相軸付け方式で作製した石英系ガラスロッドをフッ酸溶液で処理してその表面を除去する第1工程、得られた処理ロッドを、内付け化学的気相成長方式で形成したドーパント含有石英ガラス層を内壁に有する石英系ガラスチューブ内に装てんし、当該ロッドとチューブとの間に形成された空間に不活性ガスを供給しつつ加熱して当該ロッドとチューブの融着層部を気相処理する第2工程、及び気相された当該ロッドとチューブとを加熱下に融着一体化する第3工程からなる光ファイバ母材の製造法。

2 石英系ガラスロッドが、気相軸付け方式で作製したのら0.25~0.5倍径に延伸したものである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 不活性ガスが、酸素ガス又は水ガスである

特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 発明の詳細な説明

1 技術分野

本発明は、フッ酸溶液でロッドの表面を除去すること及びロッドとチューブの融着層部を気相処理することを特徴とする、ロッド・イン・チューブ法に属する光ファイバ母材の製造法に係り、OHイオン含有率の少ない母材を提供するものである。

2 背景技術

石英系光ファイバにおいて、波長1.3μm帯の光を伝送する場合OHイオン含有率が問題となる。殊に光の波長内伝送路となるコア部は、吸収損失を少なくするためOHイオン含有率の低くすることが強く要請される。一方、光ファイバ全体としては、気泡、異物等による放射損失や散乱損失の少ないことも必要と条件である。

従来、チューブ内にロッドを装てんし加熱下に両者を融着一体化せしめて光ファイバ母材を製造するロッド・イン・チューブ(RIT)法が知られている(特公昭41-第11071号公報)。こ

特開昭GU- 33225 (2)

の力では、製造効率、歩留り、得られる母材の寸法精度、コア部の低偏心性などの点ですぐれていないが、気泡や異物をその融着界面に埋蔵させやすい欠点を有している。他方、石英ガラス棒の軸方向にガラス形成酸化物ユースを順次堆積させ、これを酸水溶液などでよつて加熱し、焼結させて透明ガラス棒とする気相軸付け(VAD: Vapor Phase Axial Deposition)方式も知られている(特公昭54-第35217号公報)。しかし、得られた透明ガラス棒は、OHイオン含有率の点で十分に満足できるものでない。

III 発明の要旨

本発明者は、上記したRT法及びVAD方式で得たガラス棒の欠点を克服し、界面欠陥がなく、かつ、OHイオン含有率の少ない光ファイバ母材を得るために鋭意研究を重ねた結果、その目的を達成しうる方法を見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、気相軸付け方式で作製した石英系ガラスロッドをフッ酸溶液で処理してその表面を除く第1工程、得られた処理ロッドを、

内付け化学的気相成長方式で形成したドーパント含有石英ガラス層を内壁に有する石英系ガラスチューブ内に差込み、当該ロッドとチューブとの間に形成された空隙に不活性ガスを供給しつつ加熱して当該ロッドとチューブの融着層部を定着処理する第2工程及び定着された当該ロッドとチューブとを加熱下に融着一体化する第3工程からなる光ファイバ母材の製造法を提供するものである。

従来、チューブ内に差込みする石英系ガラスロッドをその差込み前にフッ酸溶液で処理すること及びロッドとチューブの融着層部を定着処理することは知られていた(特開昭55-第90434号公報)。

しかし、そのフッ酸溶液による処理は、ロッドに付着する汚れを取るためにロッドの表面を洗浄することを目的とするものであった。すなわち、ロッドの表面を放除くための処理ではなかった。むしろ、内部への浸入力が増え、フッ化水素ガスでロッドを処理したときには、仮長13μm程度の光に対する透過度の低下する場合が多々あり、したが

って、フッ酸溶液による処理の場合にも、内部にまで及ぶ処理は好ましくないと考えられていた。

また、上記の公報において提案されているロッドとチューブの定着処理は、酸液ガスとともに付着処理剤を用いるものである。そこでは、むしろ、当該処理剤を併用しない酸液ガスのみによる処理は、好結果が得られないとして排斥されている。

本発明は、これらの点を好ましくないとされていた技術を組合せて適用したものであり、その結果、予想外の効果を実現したものである。

IV 発明の明示

(第1工程)

本発明の第1工程は、気相軸付け方式で作製した石英系ガラスロッドをフッ酸溶液で処理し、当該ロッドの表面を除く工程である。これにより、OHイオンによる吸収損失あるいはOHイオンに起因する影響の少ないコア部を形成するための石英系ガラスロッドを得ることが出来る。用いるフッ酸溶液は水溶液で十分であり、その濃度は、

限定するものではないが溶液の酸濃度、処理操作性、処理効率などの点で10〜50重量%、なかんづく20〜30重量%が適当である。処理操作は、フッ酸溶液中に当該ロッドを浸漬する方式が作業性、除去層の制御性などの点で有利である。この処理により除去する当該ロッドの表面厚さは、30〜150μm、なかんづく50〜100μmで十分である。この処理の対象となる石英系ガラスロッドは、気相軸付け方式で作製されたものであり、これは純石英ガラスよりなつていてもよいし、屈折率を変化させるために1種又は2種以上のドーパントを含有するものであつてもよい。そのドーパントとしては、例えばP₂O₅、GeO₂、TeO₂、Sb₂O₃、TiO₂、Al₂O₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅、Bi₂O₃、Fなどをあげることが出来る。また、前記ロッドは、最終目的物の光ファイバにおけるコアとなる部分のみか、被覆となる部分を有するものであつてもよい。さらに、ステップ型光ファイバを与えるものであつてもよいし、グレーデッド型光ファイバを与える

特開昭60-13225(3)

ものであつてもよい。加えて、前記ロッドは、その径が大きい場合フッ酸溶液で処理するに先立つて、気相軸付け方式で作製したものを加熱下に2.5〜2.5倍径に延伸したものであつてもよい。延伸してその径を8〜10mmと細くしたものの、後述の第1〜3工程における作業を容易化し、ひいては良好な光ファイバ用材を能率的に製造できる利点を有している。フッ酸溶液で処理して得た処理ロッドは、純水洗浄、超音波洗浄など公知の方式で洗浄されたのち、次の第2工程におかれる。

(第2工程)

第2工程は、第1工程で得た処理ロッドを、内付け化学的気相成長方式で形成したドーパント含有石英ガラス層を内壁に有する石英系ガラスチューブ内に差込み、当該ロッドとチューブとの間に形成される二酸化不活性ガスを供給しつつ加熱して当該ロッドとチューブの接合部を変性処理する工程である。この変性処理により、その界面に放射損失や散乱損失の原因となる気泡などの欠陥をほとんど既存させずに、当該ロッドとチューブ

を融着一体化することが可能になる。この工程において処理ロッドを差込めるために用いる石英系ガラスチューブは、その内壁に内付け化学的気相成長方式で形成されたドーパント含有石英ガラス層を有するものである。そのドーパントとして、上記した石英系ガラスロッドにおける場合と同等のものをあげることができ(特公昭51-23145号公報、特開昭50-121035号公報、特開昭52-35651号公報など)。当該チューブは、実質的に最終目的物である光ファイバにおけるクラッド層となるものであつてもよいし、アポート層あるいはクラッド層とアポート層との両方となるものであつてもよい。したがって、前記したロッドとチューブとを適当に組合せて部分的に屈折率勾配を有するセディファイドステップ型の光ファイバを与える材料とすることも可能である。なお、当該チューブは、フッ酸溶液、純水、超音波などの適宜な洗浄手段で処理し、表面を洗浄にして用いることが好ましい。

また、この工程において用いる不活性ガスとし

ては、酸素ガス又はヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガスのような希ガスをあげることができ

る。

変性処理は、その温度が低過ぎると十分に変性されないし、高過ぎると当該チューブやロッドが軟化変形したり、含有するドーパントが揮散したり、含有ドーパントの分布状態が変化したりするので好ましくない。適当な変性処理温度は、当該チューブの外周面に基づいて1000〜1900℃、なかんづく1200〜1400℃である。その加熱方式については、特に限定はなく、例えば当該ロッドとチューブを軸回転させながら、純水浴などを用いてその加熱源を当該チューブの軸方向にゆつくりと往復ないし反復移動させる加熱源移動方式などをあげることができる。この場合、加熱源の移動速度は、10〜500mm/分、なかんづく50〜300mm/分が適当であり、当該ロッドとチューブの回転速度は、10〜100r.p.m.が適当である。この条件内であれば、ほとんどの場合に当該ロッドとチューブの内周方向にわたり均一

温度に加熱することができ

る。

本発明において変性処理とは、当該ロッドとチューブの間に不活性ガスを供給し、その供給下に当該ロッドとチューブを外部より加熱し、接合部であるロッドの表面側および石英層及びチューブの内壁に、これらを融着一体化する際良好な融着界面が形成されるように変化を与えることをいう。しかし、その変化の内容については十分に説明されていない。本発明者らは、その変化を下記のように考えている。すなわち、温度、ガス、ガス比及びロッド又はチューブ内の、殊にその接合部のドーパントが相互作用して、接合部の軟化、溶解粘度低下あるいはロッド及びチューブの溶解部の同質化が起り(変性)、各接合部の物理的ないし化学的親和性が増大する結果、融着一体化に際して良好な界面が形成され、放射損失、散乱損失の原因となる欠陥が生じないものと考えられる。

変性処理は、当該ロッド及びチューブのごく表面層を変性するのみで十分に効果がある。変性所

特開昭60- 33225 (4)

要時間、不活性ガスの圧力、流速などによつて決定され、圧力が高いほど、流量が多いほど短い傾向にある。その圧力が500~1000 mm/Hg、流量が50~2000 ml/分の下で上記した加熱移動方式を適用した場合、通常1~20回程度上記した移動速度の範囲内で往復移動させることにより、変性処理を行うことができる。変性処理が施ると、次の第3工程に移る。

(第3工程)

第3工程は、変性処理された当該ロッドとナチューブとを加熱して融着一体化させ、光ファイバ母材の形とする工程である。本発明においてこの工程は、公知の方式により送めることができる。例えば、当該ロッドとナチューブを両者の中心軸が一致するように配直し、同期回転させながら酸水素パーナなどを用いて、当該ナチューブを1900~2300℃程度に加熱し、熱と炎圧でナチューブを覆し、両者を融合密着せしめて一体化することにより行うことができる。

得られた光ファイバ母材からは、任意にした

がつて光ファイバを作製することができる。すなわち、例えば当該母材を電気炉などを用いて約2000℃程度に加熱し、10~100 m/分ほどの速度で繰引きし、外径50~200 μmほどの光ファイバとする。

V 発明の利点

本発明によれば、フッ酸浴液で処理して得たOHイオンによる吸収損失のきわめて少ない石英系ガラスロッドを、表面欠陥のほとんどない状態に石英系ガラスナチューブで融着被覆することができる。そして、得られた母材よりOHイオンによる吸収損失、気泡、異物等による放射損失、散乱損失の著しく少ない光ファイバを得ることができる。したがって、波長が1.3 μm及びその付近の光を伝送するファイバを得るための方法として好適である。

VI 実施例、比較例

参考例1

(VAD法によるブレード型ロッドの作製)

同心五重管パーナを用い、中心部の第1層より
SiCl₄:150 ml/分、GeCl₄:20 ml/分、POCl₃:5 ml/分

Ar:500 ml/分、第2層よりSiCl₄:50 ml/分、Ar:200 ml/分、中間の第3層よりH₂:4 l/分、第4層よりAr:1 l/分そして最外層の第5層よりO₂:6 l/分の条件で原料ガスを供給し、大気加水分解反応方式により生成させたスートを種々の先端に堆積成長させて、直径60 mm、長さ200 mmの多孔質母材を調製した。

ついで、電気炉を用いて上記の多孔質母材を、脱水剤として塩素ガスを2モル%含有するヘリウムガスを約10 l/分の割合で供給しながら1600℃に加熱し、200 mm/時間の速度で焼結して透明ガラス体とし、ドーパントとしてGeを含有する直径20 mm、長さ100 mm、屈折率(n_D²⁰ max)1.465のブレード型石英系ガラスロッドを得た。

参考例2

(VAD法による類似ステップ型ロッドの作製)

第1層よりSiCl₄:200 ml/分、GeCl₄:20 ml/分、POCl₃:5 ml/分、Ar:500 ml/分、第2層よりAr:200 ml/分、第3層よりH₂:4 l/分、第4層よりAr:1 l/分、第5層よりO₂:6 l/分の条件で原料ガスを供給し

たほかの参考例1と同様にしてGe(ドーパント)を含有する直径18 mm、長さ100 mm、屈折率(n_D²⁰ max)1.465の類似ステップ型石英系ガラスロッドを得た。

参考例3

(内付CVD層付ナチューブの作製)

外径20 mm、厚さ1.5 mm、屈折率(n_D²⁰)1.452の石英ガラスナチューブ内に、O₂(800 ml/分)、CCl₄F₄(200 ml/分)を供給し、酸水素パーナを150 mm/分の割合で移動させながら該ナチューブを1200℃に加熱し、その内面を予付処理したのち、ナチューブ内に、SiCl₄:240 ml/分、SiF₄:30 ml/分、GeCl₄:30 ml/分、POCl₃:10 ml/分及びO₂:1000 ml/分の条件で各原料ガスを供給し、酸水素パーナを150 mm/分の割合で移動させつつ1800℃に加熱し、化学的気相沈着方式によるGe、F、Pをドーパントとして含有し、屈折率(n_D²⁰)1.450、長さ1.6 mmの内付CVD層を有する石英系ガラスナチューブを得た。

参考例4

特開昭60- 33225 (5)

原料ガスとしてSiCl₄ (240ml/分)、BF₃ (150ml/分)を用い、加熱温度を1500℃としたほかは参考例3と同様にしてB、Fをドーパントとして合利し、屈折率(n_y) 1.440、厚さ26μmの内付CVD層を有する石英系ガラスチューブを得た。

実施例1

参考例1と同様にして得たグレーデッド型ロッドを酸水素パーナで約2000℃に加熱し、これを延伸して直径が10μm (0.5倍径)のロッドとしたのち、これを25重量%フッ酸水溶液(室温)中に2時間浸漬し、その浸漬液50μmを除去した。

次にこの処理ロッドを参考例3と同様にして得たチューブに同心的に受てんし、ロッドとチューブを80 r.p.m.で同期的に軸回転させながら、酸蒸ガス(室温で760mmHg)を900ml/分の流速でロッドとチューブとの間に形成された空間に連続供給するとともに、酸水素パーナを150ml/分の流速でチューブに平行に5回反復移動させて外部よりチューブとロッドを加熱し、定性処理を行つた。

ができる。

この結果より、OHイオンによる吸収損失、気泡、異物等による放射損失、散乱損失が著しく少ないことがわかる。

比較例1

フッ酸溶液で処理しないほかは実施例1と同様にして、コア径50μm、クラッド層10μm、外径125μmの光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであつた。この結果より、OHイオンによる吸収損失の多いことがわかる。

比較例2

フッ酸溶液でロッドを表面洗浄(浸漬時間10秒、除去層の厚さ3μm以下)したほかは、実施例1と同様にしてコア径50μm、クラッド層10μm、外径125μmの光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであつた。

比較例3

定性処理を施さなければ実施例1と同様にしてコア径50μm、クラッド層10μm、外径125μmの光ファイバを得た。その損失特性は次の

行つた。なお、定性処理温度は、チューブ外表面において1600℃(赤外線温度計)であつた。

ついで、定性処理後直ちにロッドとの同期回転を続けるチューブを酸水素パーナを用いて約2200℃に加熱して溶し、ロッドとチューブとを融着一体化させて外径13μm(コア部10μm)の一次芯材を得、これを石英パイプで被覆して外径25μmの光ファイバ芯材を得た。

この芯材を塩酸浴により2100℃に加熱しながら40m/分の速度で繰引とし、コア径50μm、クラッド層10μm、外径125μmの光ファイバとした。

得られた光ファイバの損失特性は、次のとおりであつた。なお、散乱損失係数(表示法による損失特性曲線における波長0.7~1.1μm間の直線傾斜を波長無限大にまで外挿して得たものであり、波長に依存しない損失値(放射損失、散乱損失)として評価される。また、波長0.95μmの光の損失値(dB/km)はほとんどそのまゝの値がコア部におけるOH基含量(ppm)として評価すること

よりであつた。この結果より、散乱損失、放射損失の多いことがわかる。

実施例2

フッ酸溶液による除去層を150μmとしたほかは実施例1と同様にして、コア径50μm、クラッド層10μm、外径125μmの光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであつた。

実施例3

ロッドを延伸処理せず、外径28μm、肉厚1.5μm、内付CVD層1.5μmのチューブを用いたほかは実施例1と同様の条件でコア径100μm、クラッド層8μm、外径150μmの光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであつた。

比較例4

内径にCVD層を有しないチューブを用いたほかは実施例1と同様にして、コア径50μm、外径125μmの光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであつた。

実施例4

参考例2の類似ステップ型ロッドを0.56倍径

特開2000-33225 (6)

(直径10mm)に延伸して用いたほかは実施例1と同様にし、コア径50μm、クラッド層10μm、外径125μmの光ファイバを得た。その損失特性を表に示した。

実施例5

変性処理をヘリウムガス(1000cc/分)、1800℃で行ったほかは実施例1と同様にして、同一寸法の光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであった。

実施例6

実施例4で得たチューブを用い、変性処理をアルゴンガス(200cc/分)、1200℃で行ったほかは実施例1と同じ条件で同一寸法の光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであった。

(以下空白)

	コア除去 径(μm)	変性 ガス	変性 温度 (℃)	光ファイバの損失特性			
				0.85μm (dB/km)	0.95μm (dB/km)	1.30μm (dB/km)	乱数 損失値
1	50	O ₂	1600	24	17	0.7	0.4
2	150	O ₂	1600	28	20	0.1	0.7
3	50	O ₂	1600	30	20	0.1	0.9
4	50	O ₂	1600	25	21	0.8	0.5
5	50	He	1800	24	17	0.7	0.5
6	50	Ar	1200	25	19	0.8	0.4
7	—	O ₂	1600	25	47	10以上	0.4
8	3以下	O ₂	1600	24	48	10以上	0.5
9	50	—	—	15	38	10以上	2.3
10	50	O ₂	1600	48	40	10以上	3.0